Über den Einfluß des Lösungs- bezw. Verteilungsmittels bei der Kohlehydrierung nach Bergius

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Frithjof Schmeling

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1933

Tag der Promotion: 13. Dezember 1933

Buchholz i. Sa.

Buchdruckerei Friedrich Seidel

1933

91

Über den Einfluß des Lösungs- bezw. Verteilungsmittels bei der Kohlehydrierung nach Bergius

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Frithjof Schmeling
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1933
Tag der Promotion: 13. Dezember 1933

Buchholz i. Sa.
Buchdruckerei Friedrich Seidel
1933

Referenten: Prof. Dr. Bodenstein
Prof. Dr. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Großmutter.

Inhaltsverzeichnis

A) Einleitung: Die Kohlehydrierung nach Bergius.

B) Problemstellung.

C) Experimenteller Teil: Analysenausführung und Methoden.

D) Resultate:

1. Ueber die Stabilität einiger Lösungsmittel bei 425°.
2. Geringer Hydrierungseffekt bei den Versuchen mit Wasserstoff.
3. Der Einfluß des Lösungsmittels:
   a) ohne chemische Reaktion,
   b) durch chemische Reaktion.
4. Spezifische Wirkung des Lösungsmittels.
5. Unterschied der Lösungsmittelwirkung auf Hydrierung und Krackung.
6. Desaktivierende Wirkung des Wasserstoffs.

E) Diskussion der Resultate.

F) Schluß: Technische Auswertung.

Einleitung

Die Kohlehydrierung nach Bergius

Der Prozeß der Kohlehydrierung an sich kann auf ein beträchtliches Alter zurückblicken, schon 1880 hat Berthelot durch Hydrierung mittels Jodwasserstoffs aus Kohlen Benzine gewonnen. Während damals dieses Verfahren hauptsächlich zur Konstitutionsermittlung diente, ist die Kohlehydrierung durch Bergius mehr in den Brennpunkt des allgemeinen Interesses gerückt, was damit zusammenhängt, daß erst zu Anfang dieses Jahrhunderts der Bedarf an flüssigen Brennstoffen infolge der raschen Entwicklung der Verbrennungsmotoren größeren Umfang annahm. Um ein billiges technisches Hydrierungsmittel zu verwenden, ging Bergius von dem an sich sehr nahe liegenden Wasserstoff aus. Da aber molekularer Wasserstoff bekanntlich ein sehr schlechtes Reduktionsmittel ist, andererseits Katalysatoren wegen ihrer schnellen Vergiftung durch den organischen Schwefel der Kohle damals nicht anwendbar schienen, so benutzte Bergius den Wasserstoff unter hohem Druck in der Hoffnung, dadurch seine mangelnde Aktivität auszugleichen, womit er auch tatsächlich einen gewissen Erfolg hatte. Die Ursachen hierfür liegen aber in anderer Richtung. Vor dem Einsetzen der Hydrierung verlaufen nämlich bei der hohen Temperatur Spaltungs- und Polymerisationsvorgänge, die das Bild der Hydrierung wesentlich beeinflussen. Nach Kling und Florentin [1]) lassen sich Moleküle erst bei solcher Temperatur von molekularem Wasserstoff hydrieren, bei der sie selbst zu dissoziieren beginnen, oder mit anderen Worten, bei der Bergius-Hydrierung wird anstatt Wasserstoff in statu nascendi das zu hydrierende Molekul in statu nascendi angewendet. Auf diese Weise gelangt der molekulare Wasserstoff zur Reaktion; er selbst ist völlig undissoziiert, wie Graham [2]) durch Berechnung gezeigt hat.

Demnach ist also die Spaltung der Moleküle nicht bloß ein glücklicher Nebeneffekt beim Bergiusprozeß, weil man

ohnehin Benzine oder Oele von niedrigem Molekulargewicht zu gewinnen trachtet, sondern für das Zustandekommen der Hydrierung wesentlich.

Bald nach seinem ersten Verfahren hat Bergius weitere Patente [3]) angemeldet, in denen er angibt, daß der Zusatz von Verteilungs- oder Lösungsmitteln wie Solventnaphta oder Teer günstig für die Durchführung des Verfahrens ist. Da damals der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen noch weitgehend unaufgeklärt war, kann Bergius dabei nur die Idee gehabt haben, den Brennstoff in der Pastenform leichter in den Autoklaven einführen zu können und nebenbei lokale Ueberhitzungen zu vermeiden. Nur dadurch soll eine Wirkung auf die Ausbeute an Oelen gegeben sein, während eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels nicht erwähnt wird. Aus Arbeiten späterer Autoren geht nun diese Wirkung klar hervor, ohne daß die Verfasser tiefer nach den Ursachen geforscht hätten. Shatwell und Graham [4]) benutzen Phenol als Solvens und finden eine vorteilhafte Wirkung auf die Ausbeute. Nach ihrer Meinung besteht der Einfluß des Lösungsmittels darin, daß die Kohlenoberfläche durch die Lösung der hydrierten Produkte für weitere Hydrierung freigelegt wird. Watermann und Perguin [5]) finden, daß nur in Gegenwart eines Mediums (es wurde vorhydriertes Borneoöl benutzt) der Wasserstoff günstig wirken kann; ohne Lösungsmittel unterscheidet sich die Hydrierung nicht von der Krackung unter Druck. Graham und Skinner [6]) benutzen Phenol und halten seine Rolle für wesentlich bei der Hydrierung. Aus diesen wenigen Angaben in der Literatur, die recht unterschiedliche Resultate bringen, geht jedenfalls klar die Mitwirkung des Lösungsmittels bei der Hydrierung hervor. Da nun die Wirkungsweise des Mediums in der Hauptsache unaufgeklärt geblieben ist, ergibt sich für die vorliegende Arbeit die Problemstellung.

Problemstellung

Das Problem des Lösungsmitteleinflusses auf die Hydrierung muß in mehrere Teilfragen zerlegt werden: 1. Wirkt das Lösungsmittel überhaupt auf die Hydrierung ein? 2. Wenn ja, ist die Wirkung für das Lösungsmittel spezifisch oder ist sie nur rein mechanisch durch die Anwesenheit eines Verteilungsmittels gegeben? 3. Ist die Wirkung des Mediums bei der Hydrierung und Krackung verschieden? 4. Wenn eine spezifische Wirkung gegeben ist, in welcher Weise kommt sie zustande (Abhängigkeit von physikalischen Daten wie Siedepunkt, Dichte o. ä. oder chemisch z. B. der Konstitution).

Bei der Ausführung der Arbeiten ergeben sich von vornherein eine Reihe von Schwierigkeiten, über die man sich grundsätzlich klar sein muß. Einmal ist der zu bearbeitende Stoff Kohle für eine wissenschaftliche Untersuchung völlig ungeeignet, da seine Konstitution nur zum geringsten Teile bekannt ist. Wollte man nun in das andere Extrem verfallen und einen reinen Körper, der in der Kohle vorkommt, isolieren und ihn für die Versuche zu Grunde legen, so erhielte man Resultate, die zwar wissenschaftlich einwandfrei, aber höchst wahrscheinlich in Bezug auf den technischen Rohstoff Kohle nichtssagend wären. Um beides zu vermeiden, ist hier ein Mittelweg eingeschlagen worden, indem ein teilweise gereinigtes Montanwachs benutzt wurde. Da die Konstitution des Montanwachses ziemlich weit aufgeklärt ist, arbeitet man also mit einem bekannten Ausgangsstoff, von dessen Einzelkomponenten man das Verhalten kennt, so daß in dieser Hinsicht ein fester Grund vorhanden ist. Andererseits ist die Reinigung noch nicht so weit getrieben, daß die Resultate nicht mehr cum grano salis auf die Kohle anwendbar schienen. Es liegt immer noch ein Gemisch von Stoffen mit ziemlich hohem Molekulargewicht vor. Mit ausschlaggebend für die Wahl war aber die vollkommene Löslichkeit des Montanwachses in allen angewandten Lösungsmitteln, abgesehen vom Wasser. So war einwandfrei die Unsicherheit

darüber behoben, ob der verarbeitete Stoff sich gelöst oder nur verteilt im Medium befände. Allerdings ist dadurch wieder die Möglichkeit vermindert, aus den vorliegenden Versuchsergebnissen einwandfreie Rückschlüsse auf das Verhalten der Kohle unter gleichen Bedingungen zu ziehen; dafür war aber die Aufarbeitung erleichtert, ja in einzelnen Teilen sogar nur so ermöglicht.

Die größten Schwierigkeiten bei der vorliegenden Arbeit rühren aber daher, daß der Verlauf des Prozesses in der Hochdruckapparatur außer durch die Temperatur- und Druckdaten in keiner Weise verfolgt werden konnte; auch eine intermittierende Probenahme war ohne Beeinflussung der Versuchsbedingungen schlechterdings unmöglich. Allein aus den Daten der Endprodukte des bei einem willkürlichen Zeitpunkt abgebrochenen Prozesses müssen die Resultate gewonnen werden. Obwohl sich wegen der Schwerflüchtigkeit des Montanwachses mit Sicherheit sagen läßt, daß die Reaktion in der Flüssigkeitsphase stattgefunden hat, so bleibt doch unklar, ob Reaktion in homogener Phase oder an der Wand vorliegt. Ebensowenig kann eine Aussage darüber gemacht werden, wieviel Lösungsmittel verdampft war, da die größenmäßig unbekannte Dampfdruckerniedrigung durch den gelösten Stoff sich einer Berechnung aus Druck und Temperatur entgegenstellt und auch die ideale Gasgleichung nicht mehr gilt. Bei einigen Medien sind sogar die kritischen Punkte überschritten, wobei letztere noch durch den gelösten Stoff beeinflußt werden. Centnerzwer[7]) und später Schröer[8]) haben nämlich an organischen Lösungen gezeigt, daß die Erhöhung der kritischen Temperatur der Anzahl der aufgelösten Mole bis zu einer ziemlich hohen Konzentration proportional ist. Alle diese Schwierigkeiten dürfen aber nicht von einer Bearbeitung des Problems abhalten, allerdings darf man hinsichtlich der Beantwortung der vierten Frage, für die die aufgezählten Schwierigkeiten zutreffen, nur vorläufige Resultate erwarten.

Experimenteller Teil

Analysenausführung und Methoden

Die Versuche wurden in einem Drehautoklaven von 1¾ Ltr. Fassungsvermögen in der bekannten Ausführungsform der Firma Andreas Hofer, Mülheim, angestellt, wie er auch verschiedentlich in der Literatur beschrieben ist.

Vor Beginn der Versuche am Montanwachs wurde die Beständigkeit einer Anzahl Lösungsmittel bei 425° C unter Wasserstoffdruck untersucht. Diese Versuche wurden in einem kleineren, stehenden Autoklaven von nur ½ Ltr. Inhalt und ähnlicher Bauart wie der vorige, ausgeführt, der sich nicht drehen ließ und elektrisch beheizt wurde. Die Temperatur wurde etwas höher als bei den nachfolgenden Versuchen am Montanwachs gehalten, um hinsichtlich der Stabilität der Lösungsmittel völlig sicher zu gehen. Bei diesen Versuchen wurde das vorher auf seine Reinheit geprüfte, evtl. redestillierte Lösungsmittel in dem Autoklaven etwa zwei Stunden lang mit 5 Gewichtsprozent Eisenhydroxyd (Kahlbaum), zur besseren Vergleichbarkeit mit den späteren Versuchen, auf 425° erhitzt, dann nach dem Abkühlen des Autoklaven aus ihm entfernt und durch Siedeanalyse kurz auf Veränderungen untersucht. Eine Anzahl von Lösungsmitteln, von denen hier einige benutzt wurden, waren schon aus den Arbeiten von Ipatiew und seinen Mitarbeitern [9]) als bei höheren Temperaturen stabil bekannt und wurden nicht mehr untersucht, d. s. Benzol, Phenol, Karbazol, Diphenyloxyd und 1,3,5-Triphenylbenzol in Gegenwart von Wasserstoff und Naphthalin, Anilin und Pyridin im Stickstoff. Ferner sind möglicherweise noch Anilin, Tetralin und Chinolin im Wasserstoff beständig.

Zur Herstellung des Ausgangsmaterials für die Versuche mit Montanwachs wurde von einem unraffinierten Montanwachs der Riebeckschen Montanwerke ausgegangen, das von der Firma liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt worden war. Es wurde fein zermahlen und in einer großen Soxlethapparatur mit 96%igem Alkohol bei etwa 60° C extrahiert, wobei das ganze Harz und ein Teil

der in dem Wachs enthaltenen freien Säuren in Lösung ging (Methode nach Marcusson [10]). Das nicht in Lösung gegangene Wachs wurde etwa 2 Monate bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet, dann im Mörser zerrieben, und schließlich wurden die gröberen Teile mit einem 400-Maschensieb daraus abgetrennt. Im ganzen wurden so etwa 2 kg des gereinigten Wachses hergestellt, das ein gelbliches Pulver vom Fp. 83—86° darstellte. Eine weitere Reinigung empfahl sich wegen der oben angeführten Gründe nicht und unterblieb daher. Da die einzelnen Bestandteile des Montanwachses im wesentlichen bekannt sind, wurde auf eine genaue Analyse des Ausgangsstoffes verzichtet, zumal sie auch für die Resultate ohne Interesse war, und nur die Zusammensetzung nach Körperklassen (Säuren, Ester und Neutralteile) in gleicher Weise untersucht, wie hinten für die Endprodukte der Versuche beschrieben ist.

Es seien hier kurz die über das Montanwachs bekannten Tatsachen mitgeteilt. Es besteht in der Hauptsache aus fettsauren Estern, nach deren Verseifung von Pschorr und Pfaff [11]) die gesättigten, aliphatischen Alkohole mit gerader Kohlenstoffzahl von C_{24} bis C_{30} gefunden wurden. Hinsichtlich der Konstitution der auf gleichem Wege erhaltenen Säuren ist noch immer nicht ganz klar, ob sie eine gerade oder ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen. Durch die Arbeiten von Holde und seinen Mitarbeitern [12]) ist neuerdings die erste Annahme wahrscheinlicher gemacht worden. Gefunden sind die normalen Fettsäuren von C_{26} bis C_{32}, wozu sicher noch die Säure C_{24} kommt. Neben den Estern sind im Montanwachs die gleichen Säuren bis zu 20% in freiem Zustand, weiterhin geringe Mengen einer Oxysäure und einer dunklen, schwefelhaltigen Säure vorhanden [10]). Harzkörper kommen bis zu 15% vor; sie kristallisieren äußerst schwer und können, wie oben mitgeteilt, durch ihre große Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von den Wachsanteilen getrennt werden. Weitere Körperklassen, wie Ketone, die manchmal nachgewiesen wurden, kommen im unraffinierten Montanwachs nicht vor, wenn man von verschwindend kleinen Mengen ketonartiger Sterine [13]) absieht, die für die Gesamtbilanz keine Rolle spielen. Schließlich enthält das Wachs meist noch geringe Spuren Asche in Form von Seifen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde vor allem Wert darauf gelegt, daß nach Möglichkeit die Bedingun-

gen bei allen Versuchen völlig gleich waren, damit trotz der oben erwähnten Schwierigkeiten sich wenigstens für den Vergleich einwandfreie Resultate ergeben sollten. Zu jedem Versuch wurden 100 g des gereinigten Wachses benutzt, denen 5 g Eisenhydroxyd zugesetzt wurden. Der Zusatz erfolgte zur Bindung des Schwefels, der zu 0,7% in dem Ausgangsmaterial enthalten war, wie durch Verbrennung in der Bombe festgestellt wurde. Ueber die Wirkungsweise des Eisenoxyds ist man sich noch nicht einig.

Bergius hat es wohl nur zur Bindung des Schwefels benutzt, der sonst die Benzine und Oele im Wert herabgesetzt hätte. Nach Fierz und Hannig [14]) wirkt Eisenoxyd gar nicht katalytisch, nach Taylor [15]) nur insofern, als es den Schwefel bindet, der ein negativer Katalysator ist. Tatsächlich wurden auch nach Makray [16]) 96,7% des Gesamtschwefels einer Braunkohle durch Eisenoxyd gebunden. Hlavica [17]) hält daneben auch einen katalytischen Einfluß für wahrscheinlich. Ungeachtet all dessen kann bei den vorliegenden Versuchen eine Beeinflussung der Resultate nicht stattfinden, da immer die gleiche Menge bei allen Versuchen zugesetzt wurde und die Ergebnisse nur durch Vergleich der Versuchszahlen erhalten wurden.

Zu dem Montanwachs und Eisenoxyd wurde dann in je zwei parallelen Versuchen mit Stickstoff und Wasserstoff eins der Lösungsmittel Wasser, Benzol, Heptan, Phenol, Anilin, Dekalin oder Naphthalin zugesetzt, ferner je ein Versuch ohne Medium angestellt und nach etwa zweistündigem Anheizen zwei Stunden lang auf 410° C erhitzt. (Bei Naphthalin und Dekalin unterblieben die Versuche mit Wasserstoff, da die beiden Medien dort nicht beständig waren). Obwohl Wasser unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen kein Solvens für Montanwachs oder seine Abbauprodukte darstellt, so steigt doch wahrscheinlich sein Lösungsvermögen für Säuren und vielleicht auch für Ester unter dem hohen Druck [18]) und der hohen Temperatur beträchtlich an. Für Kohlenwasserstoffe ist dies allerdings nicht zu erwarten, weil nach dem Befund von Jäger [19]) ihre Löslichkeit in überhitztem Wasser nur unwesentlich mit der Temperatur steigt. Jedenfalls mußte Wasser als allgemeinstes und billigstes aller Lösungsmittel untersucht werden, das vom Standpunkte der Technik besonderes Interesse beanspruchen kann. Als Lösungsmittel wurden ausschließlich reine Körper verwendet, weil nur so

ihre Entfernung aus den Endprodukten der Versuche bewerkstelligt werden konnte. Die Abtrennung der Lösungsmittel ließ sich immer durch Destillation erreichen, da der höchste Siedepunkt — der des Naphthalins — bei 217° C lag. Durch Redestillation konnten sie bis auf kleine Reste aus den anschließenden Fraktionen entfernt werden. Die Auswahl der Lösungsmittel war nach dem Gesichtspunkt erfolgt, daß möglichst verschiedene Verbindungstypen zur Verfügung standen, 4 nicht polare Stoffe (ein aliphatischer, zwei aromatische mit einem und zwei Ringen und ein hydroaromatischer Kohlenwasserstoff) und 3 polare (ein saurer, ein basischer und ein neutraler). Parallelversuche mit Stickstoff und Wasserstoff wurden angestellt, um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrierung und die Krakkung getrennt feststellen zu können. Die Temperatur 410° wurde gewählt, weil die Bedingungen für die Krackung möglichst milde gehalten werden sollten, andererseits aber nennenswerte Hydrierung durch molekularen Wasserstoff ohne hochaktive Katalysatoren angeblich erst oberhalb 400° C einsetzt. Die Temperatur ließ sich wegen der Beheizung mit Gas nicht genau einhalten, schwankte vielmehr etwas nach beiden Seiten. Von den Lösungsmitteln wurden bei jedem Versuch 4,5 Mol zugesetzt. Gleiche Volumina zuzusetzen, wäre zwecklos gewesen, da bei der erhöhten Temperatur infolge der Verdampfung des Lösungsmittels die Konzentration in der Flüssigkeitsphase doch nicht konstant geblieben wäre. Die obige Zahl ergab sich als die größte Menge Lösungsmittel, die bei den Versuchen mit Benzol und Wasser ohne Ueberschreitung des zulässigen Höchstdruckes in den Autoklaven gegeben werden konnte. Durch den Zusatz gleicher Molmengen hat man den Vorteil, daß die Drucke bei den Versuchen dem Dampfdruck des Lösungsmittels parallel gehen müssen, wenn man die Dampfdruckerniedrigung infolge des Montanwachszusatzes unberücksichtigt läßt.

Der Anfangsdruck bei den Versuchen mit Stickstoff war durchweg 50 atü, bei den Versuchen mit Wasserstoff 80 atü. Vor dem Einfüllen des Stickstoffs bzw. Wasserstoffs wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Bei der Wahl der Drucke wurde von der Annahme ausgegangen, daß im Verlauf der Hydrierung ein Teil des Wasserstoffes verschwinden würde. Obgleich dies kaum der Fall war, wurden doch bei den weiteren Versuchen die Zahlen nicht mehr geändert, da der Einfluß des Druckes auf die

Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen Faktoren nur klein ist[20]), und außerdem nur das Verhältnis der beiden Drucke zueinander maßgebend wäre. Schließlich waren ja auch die Drucke bei den Stickstoff- oder Wasserstoffversuchen untereinander ungleich.

Bei der Aufarbeitung der Endprodukte der einzelnen Versuche wurde nach Erkalten des Autoklaven zuerst das Gas herausgelassen, gemessen und eine Probe im Orsatapparat analysiert. Dann wurden die festen und flüssigen Reaktionsprodukte aus dem Autoklaven sehr sorgfältig (Reste durch Herauslösen mit Lösungsmittel) entfernt. Da die Reaktionsprodukte außer bei den beiden Versuchen ohne Lösungsmittel in größeren Mengen der betreffenden Medien verteilt waren, mußte die weitere Aufarbeitung wegen der Unterschiede der letzteren recht unterschiedlich gehandhabt werden. Im allgemeinen wurde zuerst das Lösungsmittel herausdestilliert, und zwar bei den leichtsiedenden bis zur Grenze von 200°; bei Anilin, Phenol und Dekalin wurde zuerst ein Vorlauf bis 150° abgetrennt und dann das Lösungsmittel bis 115° im Vakuum abgetrieben. Bei dem Versuch mit Naphtalin wurde das Medium durch Wasserdampfdestillation entfernt. In der ersten Fraktion war auch das bei den Versuchen entstandene Wasser enthalten, das nach Möglichkeit abgetrennt und gemessen wurde. Schließlich bei den Versuchen mit Wasser wurde dieses einfach im Scheidetrichter abgeschieden und wie bei den Versuchen ohne Lösungsmittel durch Destillation bis 200° der Vorlauf entfernt. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels, der leichtsiedenden Bestandteile und des Wassers wurde der Rest in heißem Benzol gelöst und die benzolunlöslichen Teile, dabei auch das teilweise zu Schwefeleisen umgewandelte Eisenoxyd ausfiltriert, das Benzol verjagt und das so erhaltene Produkt im Vakuum destilliert. Vorher wurde noch eine kleinere Menge davon zur Analyse auf Säure- und Estergehalt abgetrennt. Bei der Destillation wurden von 50 zu 50 Grad Fraktionen abgeschnitten und bei 250° im Vakuum abgebrochen; das Vakuum betrug durchschnittlich 16 mm Hg. Der undestillierte Rückstand wurde dann durch siedenden Methylalkohol unter starkem Rühren extrahiert, wodurch die beiden Fraktionen Methanollösliches und Methanolunlösliches erhalten wurden. Bei den Versuchen mit Phenol und Anilin, die eine direkte Fraktionierung im Vakuum infolge häufigen Stoßens nicht zuließen, wurde sofort mit Methyl-

alkohol extrahiert und aus diesem Extrakt die vorhergehenden Fraktionen isoliert. Wo noch Lösungsmittel in den Fraktionen enthalten war, wie bei dem Versuch mit Dekalin, mußte redestilliert werden. Dieser ganze Aufarbeitungsgang ist naturgemäß mit Verlusten verbunden, insbesondere konnten die Fraktionen, die den Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels einschließen, nicht gewonnen werden, da es einfach unmöglich ist, eine Oelmenge von wenigen Gramm aus Lösungsmittelmengen von mehreren hundert Gramm zu isolieren. Wegen dieser ohnehin gegebenen Verluste an Leichtsiedendem wurde auch keine große Mühe auf die sorgfältige Gewinnung der anderen leichten Fraktionen verwandt. Die Verluste in der Tabelle 4 sind deshalb später als Leichtsiedendes gerechnet worden, was auch schon Hagemann und Neuhaus [21]) vorgeschlagen haben.

Von den einzelnen Fraktionen wurden die Jodzahlen nach der Methode von de Wijs bestimmt, wobei durch jedesmal gleiche Ausführung die Vergleichbarkeit der Zahlen gewährleistet wurde. Es wurde immer ein beträchtlicher Ueberschuß der Lösung angewendet und die angesetzte Analyse über Nacht stehen gelassen.

Die vor der Fraktionierung abgetrennten Teile wurden auf Säure-, Ester- und Neutralteilgehalt untersucht. Dazu wurde eine Probe (6—10 g) im Soxleth erschöpfend mit Aether extrahiert und der unlösliche Teil gewogen. Dann wurde die ätherische Lösung mit 2%iger Sodalösung ausgeschüttelt und daraus die Säuren nach Wiederaufnehmen in Benzol isoliert. Aus der Aetherlösung wurde der Aether verjagt und der Rückstand mit alkoholischem Natron verseift. Nach Verdünnung mit Wasser wurden die unverseifbaren Neutralteile mit Aether aufgenommen und isoliert, während die Säuren der Ester aus der wässerigen Lösung der Seifen gewonnen wurden. Meist entstand allerdings keine Lösung, sondern nur eine Emulsion, deren Trennung von der Aetherlösung äußerst schwierig war. Schließlich wurde auch der ätherunlösliche Teil in gleicher Weise verseift, um seinen Gehalt an Estern zu bestimmen. Bei den Versuchen mit Anilin und Phenol wurden noch Phenole bzw. Basen bestimmt, die durch Reaktion des Wachses mit dem Lösungsmittel entstanden waren. Anfänglich wurde diese Bestimmung auch bei den anderen Versuchen ausgeführt, was aber später aufgegeben wurde,

da die gefundenen Mengen sämtlich unter 1% lagen. Daß die Phenolmenge nur klein sein konnte, war auch nach Graefe [22]) zu erwarten. Die in geringer Menge isolierten Basen scheinen pyridinartige Struktur zu haben, wie aus ihrem Geruch zu schließen war. Die Verseifungen wurden bei den Versuchen mit Phenol und Anilin nicht ausgeführt, da dort wegen der neuentstandenen Ester bzw. Anilide stichhaltige Resultate nicht zu erwarten waren.

Wir haben also zur Erlangung der gewünschten Resultate viererlei Unterlagen: die Gasanalyse, die Zerlegung der Endprodukte nach Siedefraktionen und Löslichkeitsfraktionen, deren Jodzahlen und die Analyse auf Säure- und Estergehalt, aus denen wir den Abbaugrad der Substanz, ihren Sättigungsgrad und den Verlauf des Säure- und Esterzerfalls feststellen können.

Resultate

Ueber die Stabilität einiger Lösungsmittel bei 425°.

Der Besprechung der eigentlichen Resultate soll zunächst das Ergebnis der Untersuchung über die Stabilität einiger Lösungsmittel bei 425° vorangestellt werden.

Tabelle 1:

Lösungsmittel	angew. Menge	Anfangsdruck H_2	Erhitzungsdauer	Maximaldruck	Enddruck	Ergebnis
Anilin . . .	122g	80 atü	2,0^h	210atü	75atü	beständig
Heptan . .	41	60	2,5	185	56	„
Dekalin . .	100	50 (N_2)	2,0	145	46	wenig verändert
Naphthalin .	40	74	2,0	170	60	verändert
Pyridin . . .	134	80	2,0	215	75	„
Anisol . . .	130	60	1,0	275	65	„
Methanol . .	41	60	2,0	310	98	„
Cyklohexanol	88	78	2,0	285	68	„
CH_2Cl_2 . . .	50	80	1	?	—	„

Lösungsmittel	Gasanalyse		Siedeanalyse		
	% CO_2	% Kwstoffe	% unter dem Siedepunkt	% bei dem Siedepunkt	% über dem Siedepunkt
Anilin	1,5	0,4	3,8	91,4	4,8
Heptan . . .	0,4	5,4	10	70	20
Dekalin . . .	1,0	6,6	wenig	90	wenig
Naphthalin . .	1,0	1,8	„	—	„
Pyridin . . .	2,8	0,7	27	68	5
Anisol	8,2	48,1	36	47	17
Methnaol . . .	7,8	2,8	ununtersucht		
Cyklohexanol .	4,5	1,1	66	13	21
CH_2Cl_2	starke Zersetzung und HCl-Bildung				

Die beiden Tabellen zeigen, daß nur wenig Lösungsmittel bei Temperaturen über 410° beständig sind, teils

unterliegen sie der Hydrierung, meist aber zersetzen sie sich unter völliger Strukturänderung. Vor allem sind sauerstoffhaltige Medien unbeständig, weil sie meist in exothermer Reaktion Kohlensäure und Wasser liefern können und ihnen dazu nur die Aktivierungswärme zugeführt zu werden braucht. Ebenso zeigt das Methylenchlorid, aus dem der stark exotherme Chlorwasserstoff entstehen kann, völlige Zersetzung. Wie die Stabilität des Phenols und des Diphenylenoxyds (s. o.) beweist, sind anscheinend allein solche Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen bei diesen Temperaturen beständig, bei denen nur Phenylreste an Sauerstoff gebunden sind, wie auch aus anderen Arbeiten hervorgeht (Hagemann [23]). Im einzelnen ist zu den Resultaten folgendes zu sagen: Anilin ist im ganzen beständig, Ammoniakbildung tritt nicht ein, dagegen schwache Polymerisation. Heptan wird langsam in für Paraffine typischer Weise gekrackt, wobei sich sowohl Abbaustoffe wie auch höhere Polymerisate bilden; es kann aber noch zu den brauchbaren Lösungsmitteln gerechnet werden. Dekalin wurde im Stickstoff untersucht, weil aus der Literatur bekannt war, daß es Wasserstoff abspaltet, der nur auf diese Weise zahlenmäßig erfaßbar war. Die späteren Gasanalysen der Versuche mit Dekalin geben also kein klares Bild, zumal sich nicht unbeträchtliche Mengen flüchtiger Kohlenwasserstoffe bilden. Auch leichte Polymerisation findet statt, jedoch kann Dekalin für Versuche mit Stickstoff verwendet werden. Die Stabilität des Naphthalins im Stickstoff war schon bekannt, im Wasserstoff wird es nach vorliegendem Befund teilweise hydriert, was von vornherein trotz des Fehlens von Katalysatoren wegen der hohen Temperatur wahrscheinlich war. Pyridin wird ebenfalls hydriert, scheint aber sonst keine Veränderung zu erleiden, da die Vorfraktion vollständig innerhalb 98—110° überging (Kp. Piperidin 108°). Bei Anisol und Cyklohexanol äußert sich die Unbeständigkeit deutlich in der Siedeanalyse und der Kohlensäurezahl. Die Zersetzung des Methylalkohols wurde daran erkannt, daß das Endprodukt der Hydrierung in Wasser nicht mehr restlos löslich war. Für Methylenchlorid endlich ergab sich die Instabilität aus der Korrosion der Autoklavenwand, auf der sich außerdem eine Rußschicht abgeschieden hatte. Eine Analyse der Endprodukte war nicht möglich, da infolge der Anfressung durch die HCl-Dämpfe das Manometer undicht wurde und der Autoklaveninhalt entwich.

Geringer Hydrierungseffekt bei den Versuchen mit Wasserstoff.

Es folgen jetzt die Gasanalysen der Versuche mit Montanwachs:

Tabelle 2:

Versuch	Menge in l	CO_2 %	CO_2 Mol	CO %	H_2 %	Kwstoffe %	Kwstoffe Mol	Rest %
mit Stickstoff								
ohne Lösm.	77,5	2,8	0,09	0,0	0,2	7,2	0,23	89,8
Wasser . .	70,5	2,6	0,08	0,0	0,0	3,8	0,12	93,1
Benzol . . .	50,0	2,0	0,04	0,3	0,0	8,2	0,17	89,3
Phenol . .	56,5	1,6	0,04	0,2	0,1	4,1	0,10	94,8
Anilin . . .	53,5	1,1	0,03	0,2	0,0	7,9	0,18	90,9
Naphthalin	52,0	1,0	0,02	0,0	0,0	2,6	0,06	96,4
Dekalin . .	40,5	2,6	0,04	0,0	4,6	5,8	—	87,0
Heptan . .	50,5	1,4	0,03	0,0	0,1	6,2	0,13	50,5
mit Wasserstoff								
ohne Lösm.	101,0	0,8	0,03	0,2	95,8	1,7	0,07	1,5
Wasser . .	104,0	1,5	0,07	0,0	94,4	3,6	0,16	0,5
Benzol . .	80,0	0,6	0,02	0,9	91,8	2,6	0,09	4,1
Phenol . .	78,8	0,6	0,02	0,1	94,3	3,8	0,12	1,2
Anilin . . .	78,5	0,2	0,01	0,3	96,6	1,0	0,03	1,9
Heptan . .	67,5	0,6	0,02	0,0	94,6	2,9	0,08	1,8

Für Kohlendioxyd und die Kohlenwasserstoffe ist neben der prozentischen Zusammensetzung noch die Menge in Molen zur besseren Vergleichsmöglichkeit angegeben. Da ungesättigte Kohlenwasserstoffe nur bei einigen Versuchen in geringer Menge gefunden wurden, sind sie nicht besonders rubriziert, sondern zu den übrigen Kohlenwasserstoffen geschlagen. Die Analysen sind auf luftfreie Zusammensetzung extrapoliert. Die Bestimmung des Wasserstoffes erfolgte durch fraktionierte Verbrennung nach Jäger. Es zeigt sich, daß die Menge der gebildeten Kohlensäure bei Anwendung von Lösungsmitteln sinkt, was mit der geringeren Zersetzung der Säure (s. u.) übereinstimmt. Bei einer Anzahl von Versuchen treten geringe Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff auf, entsprechend der bekannten Tatsache [24]), daß bei etwa 400° C die Verschiebung des Wassergasgleichgewichtes merklich einsetzt.

Es sollen nun die allgemeinen Daten der Versuche folgen.

Tabelle 3:

Versuch	Menge des Lösungsgm.	Gasdruck Anf.-	maximal	End-	Wasserstoff- füllung	ver- brauch
mit Stickstoff						
ohne Lösungm.	—	50 atü	130 atü	54 atü	—	—
Wasser . . .	81 ccm	„	244	58	—	—
Benzol . . .	400	„	201	55	—	—
Heptan . . .	645	„	202	52	—	—
Phenol	404	„	160	51	—	—
Anilin	454	„	163	54	—	—
Dekalin . . .	621	„	141	53	—	—
Naphthalin . .	503	„	148	54	—	—
mit Wasserstoff						
ohne Lösungsm.	—	80	167	73	11,0 g	2,9 g
Wasser . . .	81	„	288	75	10,1	1,9
Benzol	400	„	248	83	8,3	2,2
Heptan . . .	645	„	253	69	7,5	2,1
Phenol . . .	404	„	208	71	8,4	2,3
Anilin	454	„	210	74	8,3	2,0

Die angegebenen Mengen für die Lösungsmittel sind jeweils 4,5 Mol. Nach der Tabelle war bei allen Versuchen mit Stickstoff der Enddruck höher als der Anfangsdruck, bei den Versuchen mit Wasserstoff erwartungsgemäß umgekehrt. Aber aus der geringen Abnahme des Druckes bei letzteren läßt sich schließen, daß Hydrierung nur in geringem Umfange eingetreten sein kann, wobei man noch berücksichtigen muß, daß Wasserstoff auch für die Reduktion des Eisenhydroxyds gebraucht wird (ca. 0,2 g). Ryonosuke Abe [25]) hat nämlich gezeigt, daß bei Hydrierungsversuchen Eisenoxyd schon nach 30 Minuten vollständig reduziert war. Ferner können bei der etwa 3,7 mal größeren Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs kleine Verluste leichter als beim Stickstoff auftreten, zumal die Eisenwände bei dieser Temperatur nicht mehr völlig undurchlässig für Wasserstoff sind. Die Zahlen für Wasserstoffüllung und -verbrauch entsprechen nicht den wirklichen Verhältnissen, da nach Laupichler [26]) Wasserstoff bei den hier verwendeten Drucken schon eine Abweichung um 5% vom Zustand idealer Gase aufweist.

Der Einfluß des Lösungsmittels ohne chemische Reaktion.

Nunmehr soll die Behandlung der oben gestellten Fragen erfolgen und ihre Beantwortung aus dem Zahlenmaterial versucht werden. Zuerst also: Hat das Lösungsmittel überhaupt einen Einfluß?

Tabelle 4:

Versuch	bis 200°	100—150° im Vakuum	150—200° im Vakuum	200—250° im Vakuum	Methanol-lösliches	Methanol-unlösliches	Gas ohne N_2 und H_2	Wasser	Rückstand	Verlust
Ausgangsm. . .	—	—	—	—	17,6	82,4	—	—	—	—
mit Stickstoff										
ohne Lösm. . .	8,5	11,5	11,5	13,5	10,3	14,7	8,6	1,0	6,5	13,9
Wasser	5,0	5,8	8,2	14,5	14,5	28,0	5,8	0,0	4,0	14,2
Benzol	2,7	5,3	4,7	4,0	18,0	53,4	3,6	0	0,6	7,7
Heptan	2,0	4,5	4,5	2,0	25,0	46,0	3,9	2,0	5,0	5,1
Phenol	3,0	5,0	11,0	11,0	23,0	43,0	3,7	0	1,0	–0,7
Anilin	1,0	3,0	5,0	4,5	29,5	57,0	4,8	0	3,0	–7,8
Dekalin	0,0	0,6	2,3	5,6	19,7	60,1	1,9	1,5	1,5	6,8
Naphthalin . . .	0,0	0,0	2,0	2,5	21,5	50,5	2,1	0,0	1.0	20,4
mit Wasserstoff										
ohne Lösm. . .	2,4	2,2	3,4	6,8	7,4	60,7	4,8	1,9	3,0	7,4
Wasser	7,8	6,9	8,8	13,3	3,9	40,3	6,6	4,9	0,0	7,5
Benzol	1,0	1,0	2,7	5,6	7,9	65,7	7,1	2,0	2,0	5,0
Heptan	1,5	2,5	1,8	2,9	10,2	62,9	3,8	2,0	2,9	9,5
Phenol	3,0	1,2	1,2	4,2	20,5	74,8	4,4	0	1,0	–10,3
Anilin	4,9	1,0	3,4	2,9	42,2	50,5	2,9	4,9	0,0	–12,7

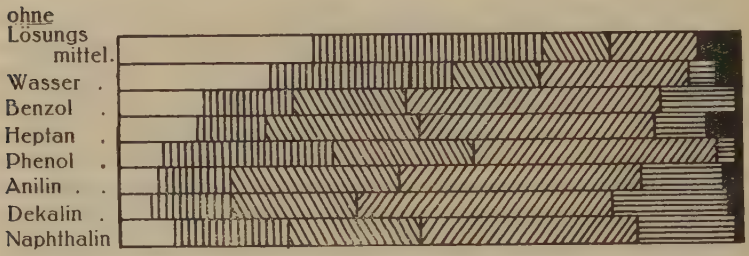
An Hand dieser und der folgenden Tabelle kann der schon früher gefundene Lösungsmitteleffekt bestätigt werden. Die Tabelle 4 bringt die einzelnen Fraktionen, wie sie bei der Fraktionierung erhalten wurden. Sie beziehen sich auf Prozente der Ausgangsmenge, wobei über die Menge, die für die Säure- und Esteranalyse abgetrennt wurde, extrapoliert worden ist. Die Gasausbeute wurde aus den Molzahlen der vorigen Tabelle und dem Molekulargewicht (bei den Kohlenwasserstoffen wurde als Mittel 20 gesetzt) berechnet. Dabei wurden Stickstoff und Wasserstoff nicht miteinbezogen; nur bei den Versuchen mit Wasserstoff ist die nach Rechnung verschwundene

Menge zur Ausgangsmenge gerechnet worden. Alle Zahlen für das Wasser sind um 1 g kleiner als gefunden eingesetzt, da nach Analyse das Eisenhydroxyd 20% = 1 g Wasser beim Erhitzen abgab. Von dem gefundenen Benzolunlöslichen wurden 4 g entsprechend der verbleibenden Eisenoxydmenge abgezogen. Falls das Oxyd in Sulfid übergegangen sein sollte, ist die Gewichtsänderung nur unwesentlich.

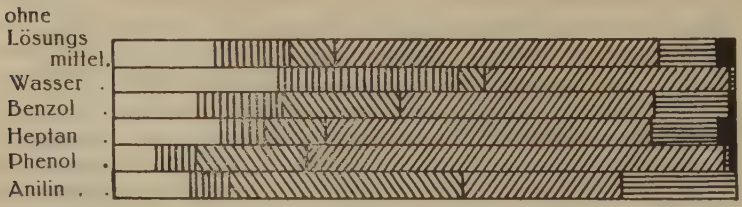
In dem unten folgenden Diagramm zu Tabelle 4 ist die Fraktion 5 aus der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen. Die drei Lösungsmittel Methanol, Aether und Benzol haben zunehmendes Lösungsvermögen für die im Montanwachs enthaltenen Bestandteile; die beiden ersten lösen — Aether mehr als Methanol — die freien Säuren und niedere Ester, während Montanwachs in Benzol vollständig löslich ist. Das neuentstandene Benzolunlösliche besteht also aus hochmolekularen Polymerisaten, da polare benzolunlösliche Stoffe nicht entstanden sein können. Das Ausgangsmaterial enthält 79% Aetherunlösliches und besteht, wie die spätere Säure-Ester-Analyse zeigt, aus 82,5% Estern, die in Aether demnach fast unlöslich sind. Es enthält ferner 3% Methanolunlösliches und 18% Methanollösliches, wobei das letztere größtenteils aus Säure (10%) besteht, der Rest aus niederen Estern Man kann also die Löslichkeitsfraktionen zur Erkennung des Abbaugrades benutzen. Bei den Endprodukten der Versuche sind natürlich allen Fraktionen Kohlenwasserstoffe beigemischt, bei denen die Löslichkeit in den drei Lösungsmitteln in gleicher Weise abgestuft ist; Benzol hat auch hier das größte Lösungsvermögen. Bei den Versuchen mit Phenol und Anilin ist der Substanzgewinn (s. Tabelle und unten), proportional auf die Fraktionen 2—5 verteilt, von diesen abgezogen worden, was der wirklichen Verteilung der neugebildeten Ester nahekommen dürfte. Es ist klar, daß dabei die sicher entstandenen Verluste an Leichtsiedendem in Ermangelung von Anhaltspunkten nicht eliminiert wurden, so daß immer noch eine Verschiebung zu Gunsten der schwer flüchtigen Fraktionen vorliegt. Bei den Versuchen mit Naphthalin und Dekalin wurden die Verluste proportional auf die Fraktionen 1 und 2 verteilt, weil dort beim Abtreiben des Lösungsmittels auch ein Teil der Fraktion 2 verloren ging. Um die Größe des Abbaus ermessen zu können, ist auch die Fraktionierung des Ausgangsmaterials mit aufgeführt.

Diagramm zu Tabelle 4

Versuche mit Stickstoff



Versuche mit Wasserstoff



Frakt. 1 Gas, Wasser, Verluste und Dest. −200°

Frakt. 2 Destillate über 200°

Frakt. 3 Methanollösliches

Frakt. 4 Methanolunlösliches

Frakt. 5 Aetherunlösliches

Frakt. 6 Benzolunlösliches

Bei der Betrachtung des Diagramms sieht man, daß der größte Teil des Ausgangsmaterials aus Fraktion 5 besteht. In den Endprodukten der Versuche ist diese nur noch in verschwindendem Maße vorhanden, die weitaus größere Menge ist ätherlöslich — also zu Säuren oder Paraffinen — geworden oder noch weiter abgebaut; daneben sind geringe Mengen benzolunlöslicher Polymerisate entstanden. Die neuentstandenen, im Montanwachs gar nicht enthaltenen Fraktionen 1 und 2 nehmen bei den Versuchen mit Stickstoff in ziemlich regelmäßiger Weise ab, wenn man die Lösungsmittel nach ihrem Siedepunkt ordnet. Diese Abhängigkeit vom Dampfdruck läßt auf eine Wirkung der Konzentration schließen: Je weniger Lösungsmittel in die Dampfphase übergegangen ist, je verdünnter also noch die Montanwachslösung, desto weniger weit ist die Zersetzung fortgeschritten. Die Summe der Fraktionen 1 und 2 ist bei dem Versuch ohne Lösungsmittel 68%, mit Wasser 54%, Benzol 46%, usw. abnehmend. Analog aber nicht ganz so regelmäßig, ist der Abfall bei den Versuchen mit Wasserstoff (Ueber den Einfluß des Wasserstoffs s. u.). Umgekehrt steigt in derselben Reihe die Menge Methanollösliches + Aetherlösliches an: ohne Lösungsmittel 25%, Wasser 38%, Benzol 58% usw, ebenso steigt — nicht ganz gleichmäßig — die Menge des Aetherunlöslichen, also die nicht abgebaute Substanz: ohne Lösungsmittel 0%, Wasser 4%, Benzol 12%, Dekalin 18% usw.

Der unterschiedliche Abbau der Substanz zeigt deutlich, daß die Anwesenheit von Lösungsmitteln diesen behindert. Da, wie anfangs erwähnt, die vorausgehende Krackung für die Bergiushydrierung eine wesentliche Voraussetzung ist, so ist durch den Einfluß auf die Krackung auch ein positiver Einfluß auf die Hydrierung nachgewiesen. Aus der Ungleichheit der aufgeführten Zahlen für die verschiedenen Lösungsmittel kann auch sogleich als Antwort auf die zweite Frage gefolgert werden, daß jedes Lösungsmittel einen spezifischen Einfluß hat. Das Medium wirkt also nicht lediglich durch seine Anwesenheit in Form eines Verteilungsmittels oder Zusatzgases je nach seinem Aggregatzustand.

Der Einfluß des Lösungsmittels durch chemische Reaktion.

Darüber hinaus zeigt sich, daß die polaren Lösungsmittel sogar chemisch reagieren.

Tabelle 5:

Lösungsmittel	Phenole	Basen	Verluste
	in Prozenten der Ausgangsmenge		
mit Stickstoff			
Benzol	—	—	7,7
Phenol	6,1	—	—0,7
Anilin	—	9,8	—7,8
mit Wasserstoff			
Benzol	—	—	5,0
Phenol	1,0	—	—10,0
Anilin	—	13,8	—12,7

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, sind bei allen Versuchen mit Phenol und Anilin Substanzgewinne eingetreten gegenüber den üblichen Verlusten, wie sie die zum Vergleich herangezogenen Versuche mit Benzol zeigen. Teilweise hat die Reaktion der beiden Medien nicht an der polaren Gruppe stattgefunden, was sich darin äußert, daß in den Endprodukten höhere Phenole und Basen gefunden wurden Vermutlich hat dabei das parasständige Wasserstoffatom reagiert; dadurch werden aber nur kleine Gewinne erklärbar, da z B. aus 13,8% Basengehalt sich höchstens ein Verbrauch von 4—5% Anilin errechnet, dem eine Zunahme von mindestens 15% (12,7% + übliche Verluste wie z. B. bei Benzol) gegenübersteht. Man muß also annehmen, daß in noch größerem Maße die Bildung von Säure-Phenolestern und Aniliden erfolgt ist. Man sieht ferner aus der Tabelle, daß die Menge der höheren Phenole bei den Versuchen mit Wasserstoff klein ist, daß diese also wieder reduziert werden, was bei den Basen nicht möglich ist. Die höheren Basen oxydieren sich leicht an der Luft und nehmen dabei einen widerlichen Geruch und dunkelrote Farbe an.

Völlig anders liegt der Fall bei dem dritten polaren Lösungsmittel, dem Wasser; es vermehrt nicht die Menge der Reaktionsprodukte, beeinflußt aber ihren Sättigungsgrad. Die Versuche mit Wasser weisen von allen die kleinsten Jodzahlen auf (s. Tabelle 6 unten). Dies läßt sich durch

eine gleichzeitige oxydierende und reduzierende Wirkung erklären, die sich auch in einer Erhöhung der gebildeten Kohlensäuremenge (s. Tabelle 2) gegenüber den anderen Lösungsmitteln kundgibt. Wesentlich für diesen Effekt ist die bei 400° beginnende Verschiebung des Wassergasgleichgewichts (s. o.). Als Reaktionsgleichungen sind etwa folgende zu denken: $C + H_2O = CO + H_2$; der Kohlenstoff braucht dabei nicht frei zu sein, sondern nur als sehr kohlenstoffreiches Polymerisat vorzuliegen; ferner $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Da sich dieser Wasserstoff somit in statu nascendi befindet, ist er reaktionsfähiger als der von Anfang an vorhandene Wasserstoff, wodurch sich die oxydierend-hydrierende Wirkung des Wassers erklärt.

Spezifische Wirkung des Lösungsmittels.

Die polaren Medien wirken also auch chemisch, so daß die Frage nach der spezifischen Wirkung der Lösungsmittel schon deswegen bejaht werden kann. Aus dem Diagramm ergibt sich ferner, daß mit fallendem Abbau der Substanz auch weniger Benzolunlösliches entsteht (ohne Lösungsmittel 6,5%, Wasser 4%, Benzol 1% usw.). Bei der Krackung verlaufen also nebeneinander zwei Vorgänge: 1.) die Spaltung der größeren Moleküle in kleinere Teilstücke, von denen notwendigerweise wenigstens eins ungesättigt sein muß, und 2.) die Polymerisation der ungesättigten Teile zu größeren Molekülen. In ganz vorgerücktem Stadium der Krackung werden also nur leichte Destillate und sehr hoch polymerisierte Stoffe (Koks) bestehen können, während die mittleren Fraktionen verschwinden. Diese Ergebnisse stimmen mit den Befunden bei Krackdestillationen in der Technik überein; demnach sind für die Hydrierung neben der Krackung auch gleichzeitig verlaufende Polymerisationsvorgänge maßgebend. Da auch bei den Versuchen mit Wasserstoff Benzolunlösliches entstanden ist, ist anzunehmen, daß die Polymerisationsvorgänge schneller verlaufen als die Hydrierung, weil sich nur ungesättigte Körper polymisieren können. Dies wäre ein Beweis dafür, daß tatsächlich, wie oben formuliert, von dem reagierenden System: „Ungesättigter Körper-Wasserstoff" der erstere weitaus häufiger die nötige Aktivität besitzt.

Unterschied der Lösungsmittelwirkung auf Hydrierung und Krackung.

Bei der Behandlung der dritten Frage, ob das Lösungsmittel auf Krackung und Hydrierung verschieden einwirkt, muß man streng unterscheiden zwischen der Tatsache, daß die Hydrierung von der Krackung bei gleicher Temperatur abweichende Resultate liefert, und der eigentlichen Wirkung des Lösungsmittels. Betrachtet man nämlich die Fraktionen 1 und 2 des Diagramms, die als Abbauprodukte anzusehen sind, so findet man, daß sie fast durchweg kleiner sind bei den Versuchen mit Wasserstoff, während die Fraktionen 3 und 4 größer sind. Dieser Effekt kommt zweifellos nicht dem Lösungsmittel, sondern dem Wasserstoff zu, worauf unten noch näher eingegangen wird Eine unterschiedliche Wirkung auf Krackung und Hydrierung kann nur durch eine Mitwirkung des Lösungsmittels bei der verhältnismäßig seltenen Reaktion: Ungesättigter Körper + Wasserstoff erwartet werden. Sie ist aus den vorliegenden Zahlen nicht mit Sicherheit zu erkennen, da die Spaltungs- und Polymerisationsvorgänge, für die der Einfluß des Mediums in Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff gleich bleiben muß, wegen ihres bedeutend schnelleren Verlaufs vorherrschenden Einfluß haben. Im Gegensatz zu den Versuchen von Watermann und Perquin [5]), bei denen allerdings die Zersetzung der Zellulose, also eines völlig andersartigen Produktes, untersucht wurde, tritt bei unseren Versuchen keine unterschiedliche Wirkung des Wasserstoffs in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln auf. Die beiden Verfasser finden bei Hydrierung im Lösungsmittel nur 8% Rückstand gegenüber 30% bei Hydrierung ohne Medium oder bei Versuchen im Stickstoff. Daß dieser Effekt hier nicht bestätigt werden kann (sowohl bei den Versuchen mit Stickstoff wie mit Wasserstoff ist die Menge des Benzolunlöslichen am größten, wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde), liegt wohl daran, daß der Wasserstoff überhaupt wenig eingewirkt hat, was sich aus der anderen Konstitution des untersuchten Körpers herleiten kann.

Der gleiche negative Schluß muß auch aus den Jodzahlen gefolgert werden, aus der nächsten Tabelle.

Tabelle 6:

Lösungsmittel	Gas	100—150° im Vakuum	150—200° im Vakuum	200—250° im Vakuum	Methanol-lösliches	Methanol-unlösl.
ohne Lösm. .	N_2	68,8	44,1	32,9	53,3	26,7
„ „ . .	H_2	89,4	69,8	45,3	60,3	26,0
Wasser . . .	N_2	67,4	50,4	38,8	33,2	25,9
„ . . .	H_2	63,8	49,8	34,1	58,8	18,9
Benzol . . .	N_2	81,8	65,0	51,7	34,7	36,7
„ . . .	H_2	108,3	95,2	68,8	52,2	35,9
Heptan . . .	N_2	77,9	69,2	74,3	36,1	29,0
„ . . .	H_2	22,2	64,4	65,8	54,6	29,0
Phenol . . .	N_2	100,3	71,2	54,3	63,0	41,4
„ . . .	H_2	125,1	138,4	92,6	62,9	34,6
Anilin	N_2	—	103,0	80,3	52,3	37,3
„ . . .	H_2	—	204	179	52,6	42,9
Dekalin . . .	N_2	—	48,0	62,2	30,7	25,7
Naphthalin . .	N_2	—	52,4	40,8	31,7	32,1
Ausgangsm. .	—	—	—	—	30,0	30,0

Die Jodzahlen für die Versuche ohne Lösungsmittel sind am kleinsten entgegen der Behauptung Watermanns und Perquins, daß der Wasserstoff nur in Gegenwart eines Mediums einwirkt, nämlich 89, 70 und 45 für die ersten drei Fraktionen, bei Benzol dagegen 108, 95 und 69 und bei den übrigen Medien meist noch größer. Wasser, das, wie oben beschrieben, oxydierend-hydrierend wirkt, fällt aus der Reihe. Aus der Erscheinung, daß sich die Jodzahlen bei Zufügung von Lösungsmitteln erhöhen, geht eine polymerisationsverhindernde Wirkung des Lösungsmittels hervor, indem weniger ungesättigte Verbindungen durch Polymerisation verschwinden, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß die Menge der benzolunlöslichen Polymerisate bei den Versuchen mit Lösungsmitteln abnimmt (s. o.).

Desaktivierende Wirkung des Wasserstoffs.

Ganz wider Erwarten findet man, daß die Jodzahlen bei den Versuchen mit Wasserstoff größer sind, daß also mehr ungesättigte Produkte vorhanden sind, als bei den Versuchen mit Stickstoff, z. B. ohne Lösungsmittel und mit Stickstoff 69, 44, 33, 53 und 26 gegenüber ohne Lösungsmittel und im Wasserstoff 89, 70, 45, 60 und 26, analog für

Benzol, Phenol und Anilin Heptan zeigt unklaren Verlauf der Zahlen; bei Wasser sind beide Zahlenreihen fast gleich, was besagt, daß die Hydrierung dort unabhängig vom Wasserstoff durch das Wasser zustande kommt. Die Tatsache, daß die Jodzahlen fast durchgehend bei allen Versuchen mit Wasserstoff größer gefunden werden, bestätigt nochmals die geringe Wirkung des Wasserstoffs, steht aber im Widerspruch zu dem Befund, daß der Abbau im Wasserstoff kleiner war (s. S. 22), da man bei geringerer Krackung kleinere Jodzahlen unabhängig von einem Hydrierungseffekt erwarten sollte Die stärkere Bildung von Benzolunlöslichem bei den Versuchen mit Stickstoff, durch die ein Teil der ungesättigten Verbindungen wieder verschwunden ist, führt zu einer Erklärungsmöglichkeit. Der Wasserstoff wirkt demnach polymerisationsverhindernd, obwohl er nicht absättigt, wahrscheinlich, weil er infolge seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit Reaktions- und Aktivierungswärme schnell abführt. Dadurch würde sich auch der geringere Abbau des Wachses im Wasserstoff erklären. Da die Wirkung der Lösungsmittel in ganz gleicher Weise abbauverhindernd (s. S. 19) und polymerisationsverhindernd (s. S. 21) ist, kann man die Wirkung von Lösungsmittel und Wasserstoff in dem hier untersuchten Fall gleichsetzen.

Auch der Umstand, daß fast alle Jodzahlen der Versuchsfraktionen größer sind als die des Ausgangsmaterials, beweist die geringe hydrierende Wirkung Es kann also als Tatsache festgestellt werden, daß eine eigentliche Hydrierung unter den Bedingungen des Bergius-Verfahrens zumindest bei einer Reaktionstemperatur von 410° C nur in geringem Umfange eintritt, sie stellt im wesentlichen eine Krackung unter Druck dar.

Es bleiben nun noch die Resultate der Analyse auf Säure- und Estergehalt zu besprechen, die in der folgenden Tabelle mitgeteilt sind.

Die Kolumne Ester wurde aus den beiden Spalten „Säuren aus Verseifung“ errechnet, wobei das Verhältnis Ester zu Säure zu 1,87 angesetzt wurde, entsprechend dem Verhältnis Montansäurecerylester zu Montansäure, Montansäure $C_{28}H_{56}O_2$ und Cerylalkohol $C_{26}H_{54}$ sind nämlich aus dem Gemisch, das im entharzten Montanwachs vorliegt, diejenigen Körper, die darin in der weitaus größten Menge enthalten sind.

Tabelle 7:

Versuch	Aetherunlösliches Säuren Neutralt aus Vers.		Säuren (Phenole)	Säuren aus Vers	Unversb Neutral-teile	Ester
Ausgangsm.	38,9%	40,5%	10,3%	5,2%	5,1%	82,5%
mit Stickstoff						
ohne Lösm. .	—	0,4	0,9	3,0	57,2	5,0
Wasser . .	1,2	3,1	12,2	1,5	53,0	5,0
Benzol . . .	1,6	10,8	20,4	0,7	51,9	4,3
Heptan . . .	2,6	6,8	20,0	1,9	50,7	8,4
Phenol . . .	3,1		11,6	—	70,8	—
Anilin . . .	11,7		2,5	—	59,4	—
Dekalin . .	2,3	16,6	19,3	1,8	48,3	7,7
Naphthalin .	0,3	16,2	19,7	1,2	39,1	2,8
mit Wasserstoff						
ohne Lösm. .	0,1	9,0	1,7	0,8	70,0	1,5
Wasser . . .	—	1,5	5,6	3,7	62,4	6,9
Benzol . . .	0,1	9,1	19,5	3,9	50,3	7,5
Heptan . . .	1,9	8,9	18,3	3,9	62,4	10,8
Phenol . . .	0,8		9,8	—	69,7	—
Anilin . . .	16,3		2,0	—	42,5	—

Die Zahlen sind Prozente der Ausgangsmenge.

Die Zersetzung der Säuren und Ester wird nochmals gesondert in den beiden folgenden Tabellen gebracht. Tabelle 8 bringt die zersetzte Menge Ester von der Menge im Ausgangsmaterial (82,5%).

Tabelle 8:

Lösungsmittel	mit Stickstoff	mit Wasserstoff
ohne	94,0%	98,1%
Wasser	94,0%	91,7%
Benzol	94,8%	90,8%
Naphthalin	96,5%	—
Dekalin	90,5%	—
Heptan	89,8%	86,8%

Die Zersetzung von hochmolekularen Estern der Fettsäurereihe verläuft nach der Gleichung:
$C_n H_{2n+1} COOO_m H_{2m+1} = C_n H_{2n+1} COOH + C_m H_{2m}$ (Hurd [27])
es entsteht also pro Mol Ester ein Mol Säure und ein Mol Olefin. In der Tabelle sind die Lösungsmittel Phenol und Anilin nicht mit aufgeführt, da bei ihnen die Ester nicht bestimmt wurden. Die Versuche ohne Lösungsmittel und mit Wasser sind vorangestellt, weil bei ihnen der Abbau durch Krackung am weitesten fortgeschritten war, die vier nicht polaren Medien sind nach ihrer Polarisierbarkeit geordnet. Es zeigt sich bei ihnen eine schwache Abnahme mit sinkender Polarisierbarkeit; Heptan weist beidemal den kleinsten Wert auf. Die Zersetzung ist aber schon zu weit fortgeschritten, so daß nur geringe Unterschiede erkennbar sind. Die Zahlen für die Versuche mit Wasserstoff sind mit einer Ausnahme (ohne Lösungsmittel) kleiner als die im Stickstoff, was mit dem oben gefundenen Effekt übereinstimmt.

Tabelle 9:

Lösungsmittel	Zersetzbare Säuremenge in Prozenten der Ausgangsmaterial-Menge		Zersetzte Säuremenge in Prozenten der zersetzbaren Menge	
ohne	51,8	53,6	98,3	96,8
Wasser . . .	51,8	50,8	77,9	89,0
Phenol	51,8	51,8	77,7	81,2
Anilin	51,8	51,8	95,1	96,1
Naphthalin . .	52,9	—	62,7	—
Benzol	52,1	50,4	60,8	61,3
Dekalin . . .	50,2	—	61,5	—
Heptan . . .	49,9	48,6	59,9	62,3

Tabelle 9 enthält die Zahlen für die Säurezersetzung. Die Lösungsmittel sind wieder in gleicher Weise geordnet wie bei der Tabelle 8 mit Einschluß der Versuche mit Phenol und Anilin. Die zersetzbare Säuremenge wurde aus der Menge des zersetzten Esters und der im Ausgangsmaterial vorhandenen Säure berechnet, wobei für die Versuche mit Phenol und Anilin ein Mittelwert gesetzt wurde. Die Zahlen unterscheiden sich zu wenig, als daß ihr Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit merklich sein könnte.

Da mit fast gleicher Ausgangsmenge gearbeitet und gleich lange behandelt wurde, stellen die Zahlen Reaktionsgeschwindigkeiten dar, wie übrigens auch bei der Esterzersetzung. Die Zersetzung ist bei den Versuchen ohne Lösungsmittel und mit Wasser weit fortgeschritten, bei den nicht polaren Medien mit nur geringen Unterschieden bis 60%; Phenol ordnet sich dazwischen ein. Bei Anilin ist die Säure fast ganz zerfallen, was auch aus den Versuchen von Bredig und Balcom [28]) über den Zerfall der Camphokarbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln bekannt ist. Die Zahlen für Phenol und Anilin sind nicht einwandfrei, da dort ein Teil der Säure durch Bildung von Estern bzw. Aniliden der Zersetzung entzogen war. Der Teil kann aber nicht vollständig der unzersetzten Säure zugerechnet werden, da er in freiem Zustand größtenteils zerfallen wäre. Es scheint sich hier folgende Reihenfolge für die Labilität der Säure zu ergeben: Salz oder Ester (chemisch gebundene Säure), hier fast vollständig zersetzt, Lösung im polaren Medium, z. B. Wasser und Phenol (solvatisierte Säure) und Lösung im nicht polaren Medium, nur zu 60% zersetzt.

Diskussion der Versuchsresultate

Aus den Versuchsresultaten kann gefolgert werden, daß die Reaktion in der Lösung verläuft und nicht im Gasraum. Gegen letzteres spricht die Schwerflüchtigkeit des Montanwachses (bis 250° war im Vakuum nichts flüchtig) und außerdem der Befund, daß die Schutzwirkung des Lösungsmittels mit abnehmendem Dampfdruck steigt (s. S. 19). Bei den Lösungsmitteln, bei denen der kritische Punkt überschritten wurde (Wasser, Benzol, Heptan), muß dabei offen bleiben, ob nicht die Reaktion im fluiden Zustand stattgefunden hat, da Schröer [29]) an gefärbten Salzen gezeigt hat, daß sich im fluiden Zustand der gelöste Stoff besonders bei starkem Rühren gleichmäßig verteilt, wie es bei den vorliegenden Versuchen durch das Drehen des Autoklaven erfolgte. Bei den Versuchen mit Wasser ist dies allerdings ausgeschlossen, da dort keine vollständige Lösung vorliegen kann. Unbekannt bleibt, ob sich die Reaktion homogen oder an der Wand vollzogen hat.

Für das Lösungsmittel wurde ein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus und der Polymerisation und den Hydrierungsgrad gefunden, der für die einzelnen Lösungsmittel verschieden ist, während ein unterschiedlicher Einfluß auf Hydrierung und Krackung nicht festgestellt werden konnte. Der Lösungsmitteleinfluß kann sich wie folgt äußern:

1. Durch bloße Anwesenheit des Mediums tritt Desaktivierung der reagierenden Moleküle ein, die Reaktion verläuft langsamer als bei gleicher Konzentration in der Gasphase. Allerdings haben Moelwyn-Hughes und Hinshelwood [30]) für Tetrachlorkohlenstoff die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie im Gasraum gefunden. Es ist aber klar, daß eine Reaktion in flüssiger Phase, wie sie hier beobachtet wurde, durch Zufügung von Lösungsmitteln immer verlangsamt werden muß, da ja gleichzeitig auch die Konzentration verändert wird, so daß infolge der Dissipierung der Reaktionsgeschwindigkeit sinken muß.

2. Es kann homogene Katalyse durch das Lösungsmittel stattfinden. Durch Bildung von unbeständigen Zwischenverbindungen wird der reagierende Ausgangsstoff stabiler oder labiler gemacht, wobei das Lösungsmittel unverändert wiedergewonnen werden kann. Solche Katalyse des Lösungsmittels wurde zuerst von Berthelot und St. Gilles [31]), dann von Menschutkin beobachtet [32]), worüber seitdem noch eine große Zahl von Arbeiten erschienen sind, ohne daß eine vollständige Erklärung bis jetzt möglich gewesen wäre. Sicher ist nur, daß die Bildung von Assoziationen auf Grund der Dipoleigenschaften des gelösten Stoffes und des Mediums wesentlichen Einfluß hat. Neuerdings versucht man aus Anisotropieerscheinungen die Lösungsmittelwirkung durch Schwarmbildung zu erklären (Brieglеb [33]) und Magat [34])).

3. Das Lösungsmittel kann endlich auch chemisch einwirken. Dieser Fall ist bei den meisten Untersuchungen über den Lösungsmitteleinfluß ausgeschlossen worden, da man nur „indifferente" Lösungsmittel beobachtet hat. Hier mußte dies mit berücksichtigt werden, da es bei 410° außer den Kohlenwasserstoffen praktisch keine indifferenten Medien gibt.

Die desaktivierende Wirkung der Lösungsmittel ist an den nicht polaren Medien festgestellt worden, die sich sowohl in dem geringeren Abbau (Säure nur zu 60% zerfallen — dies gilt nur, weil das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist), als auch in den größeren Jodzahlen äußert, die mit der verringerten Entstehung von Polymerisaten übereinstimmen. Es werden also Polymerisations- und Krackungsgeschwindigkeiten verringert. Eine Katalyse in homogener Phase konnte nicht beobachtet werden, vielleicht kann man die oxydierend-hydrierende Wirkung des Wassers als solche ansehen, da stets die zugesetzte Menge Wasser vollständig zurückerhalten wurde. Der dritte Fall, die chemische Reaktion des Mediums mit dem gelösten Stoff, konnte an Phenol und Anilin nachgewiesen werden durch die Substanzgewinne und die neuentstandenen höheren Phenole bzw. Basen. Beide Medien sind zwar stark polar, aber bei normaler Temperatur als indifferent zu bezeichnen. Ihre Reaktionsfähigkeit kann hier bei der hohen Temperatur nicht Wunder nehmen, da ja bekanntlich von den organischen Stoffen die polaren reaktionsfähiger sind.

Bei dem Vergleich der Krackungs- und Hydrierungsversuche wurde gefunden, daß eine Hydrierung der ungesättigten Produkte durch den Wasserstoff bei 410° in nennenswertem Umfange nicht eintritt. Ein Beleg dafür sind die Jodzahlen, die erwartungswidrig bei den Fraktionen der Versuche mit Wasserstoff höher lagen als bei denen im Stickstoff. Daraus und aus dem geringeren Abbau der Substanz im Wasserstoff wurde für ihn die gleiche desaktivierende Wirkung wie für das Lösungsmittel gefolgert, die sowohl Abbau wie Polymerisation beeinträchtigt und die durch den schnelleren Wärmeabtransport im Vergleich zum Stickstoff infolge der höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erklärt werden kann. Schließlich wurde gefunden, daß die Hydrierungswirkung des molekularen Wasserstoffs von Wasser übertroffen wird, aus dem während des Prozesses nach der Wassergasgleichung Wasserstoff entsteht, der somit in statu nascendi reagieren kann.

Technische Auswertung der Ergebnisse

Mit gewissen Vorbehalten ist es erlaubt, die Resultate trotz der Verschiedenheit des Materials in gewissem Umfange auf die Kohle zu übertragen. Die Umwandlung der Kohle in Oele läßt sich nach verschiedenen Verfahren ausführen, für deren Brauchbarkeit in erster Linie ökonomische Gesichtspunkte Gültigkeit haben. Die Verfahren lassen sich nach der Variation der vier Bedingungen: Temperatur, Druck, Lösungsmittelanwendung und Katalysatorenverwendung einteilen.

Die Kohlepastedruckschwelung, wie man sie nennen sollte, ist durch Bergius' Arbeiten in weiten Kreisen bekannt geworden. Infolge der kombinierten Schutzwirkung von Wasserstoff und Lösungsmittel muß die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen die aller anderen Verfahren übertreffen, was auch tatsächlich der Fall ist. Daneben tritt die hydrierende Wirkung des Wasserstoffs zurück; stärker ist seine reduzierende Kraft, die sich besonders gegenüber den aus den Huminsäuren stammenden Phenolen auswirkt.

Von der I. G.-Farbenindustrie ist das Verfahren weiter ausgearbeitet worden, wobei die hauptsächlichsten Neuerungen in der Verwendung von Katalysatoren und der Zerlegung des Vorganges in zwei Stufen bestehen, der Hydrierung der Braunkohle zu Mittelöl und der weiteren Umwandlung desselben in Benzin. Erst durch die Auffindung genügend giftfester, sulfidischer Katalysatoren, durch die eine wirkliche Hydrierung eingeleitet wird, konnte das Problem der Kohleumwandlung mit wirtschaftlichem Erfolge gelöst werden. Das Verfahren ist in Leuna in großtechnischem Umfange ausgeführt und von Galle [35]) näher beschrieben worden. Als Lösungsmittel wird bei dem Prozeß selbst erzeugtes Schweröl verwendet.

Nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit sind die geringen Ergebnisse erklärbar, die mit dem eigentlichen Bergius-Verfahren, d. h. ohne Verwendung von Kataly-

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Jahr
29	Schröer	Ztschr. phys. Chem. 129, 79	1927
30	Moelwyn-Hughes und Hinshelwood	Proc. Roy. Soc. Lond. A 134, 211	1931
31	Berthelot und St. Gilles	Recherches sur les affinités	1862
32	Menschutkin	Ztschr. phys. Chem. 1, 611	1887
		„ „ „ 6, 41	1890
		„ „ „ 34, 157	1900
33	Briegleb	„ „ „ B 14, 37	1931
34	Magat	Ztschr. Elektroch. 38, 619	1932
35	Galle	Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralöle, S. 68 ff. Dresden	1932
36	Fischer	Brennstoffch. 2, 257	1921

Lebenslauf.

Ich, Frithjof Schmeling, wurde als Sohn des Studienrats Dr. phil. Friedrich Schmeling am 12. Mai 1909 zu Berlin geboren. Von 1916 an besuchte ich das Askanische Gymnasium zu Berlin, wo ich 1927 die Reifeprüfung bestand. Danach studierte ich acht Semester Chemie an der Universität Berlin und legte 1931 das Verbandsexamen bei Prof. Mannich am Pharmazeutischen Institut in Berlin-Dahlem ab. Zur Ausführung des experimentellen Teiles meiner Doktorarbeit arbeitete ich von 1931 bis 1932 am Braunkohlen- und Mineralölforschungsinstitut der T. H. Berlin-Charlottenburg.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Bieberbach, Bodenstein, Feigl, Fritz Frank, Henning, Hettner, Mannich, Nernst, Paneth, Riesenfeld, Schlenk, Erhard Schmidt, Schur, Traube, Wehnelt.

Vorliegende Arbeit wurde im Braunkohlen- und Mineralölforschungsinstitut an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Fritz Frank und der Assistenz von Herrn Dr. August Hagemann angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Fritz Frank und Herrn Dr. August Hagemann, für die Anregungen und das Interesse für meine Arbeit zu danken. Auch Herrn Dr. Brauer, der mir bei der Abfassung der Arbeit behilflich war, sei gedankt.